

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類 C08L 23/04, 23/08, 23/16, C08J 5/18 // C08F 4/642, 210/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/10295 (43) 国際公開日 1997年3月20日(20.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02575 (22) 国際出願日 1996年9月10日(10.09.96) (30) 優先権データ 特願平7/233117 1995年9月11日(11.09.95) JP 特願平7/236770 1995年9月14日(14.09.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加々美守(KAGAMI, Mamoru)(JP/JP) 田中泰夫(TANAKA, Yasuo)(JP/JP) 杉 正浩(SUGI, Masahiro)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: RESIN COMPOSITIONS AND USE THEREOF (54) 発明の名称 樹脂組成物およびその用途 (57) Abstract A flexible resin composition of the invention comprises a polyethylene resin (A) and an ethylene-α-olefin random copolymer (B) comprising ethylene and a C₃-C₂₀ α-olefin at a specific ratio, and is characterized in that the MFR and density of the polyethylene resin (A) and the density, intrinsic viscosity, glass transition temperature, crystallinity, molecular weight distribution, B value, and $g\eta^*$ value of the copolymer (B) lie respectively within specific ranges. This composition is excellent in melt flow characteristics, i.e., moldability, and can give a molded article excellent in the balance between flexibility and heat resistance. An ethylene-α-olefin copolymer resin composition of the invention comprises (A-α) a linear ethylene-α-olefin copolymer comprising ethylene and a C₄-C₂₀ α-olefin and (B-α) a long-chain branched ethylene-α-olefin random copolymer comprising ethylene and a C₃-C₂₀ α-olefin at a specific ratio, and the density and MFR of the copolymer (A-α) and the density, MFR, intrinsic viscosity, glass transition temperature, crystallinity, molecular weight distribution, B value, and $g\eta^*$ value of the copolymer (B-α) lie respectively within specific ranges. A film of the invention is made from this resin composition. This ethylene-α-olefin copolymer resin composition is excellent in heat stability and high-speed moldability, and can give a film excellent in mechanical strength properties, low-temperature heat sealability, stability of seal, slip characteristics, antiblocking properties, handleability, and adaptability to high-speed filling in automatic filling and packaging. The obtained film also exhibits these effects.</p>		

(57) 要約

本発明の軟質樹脂組成物は、ポリエチレン樹脂(A)とエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)とを特定の割合で含有してなり、ポリエチレン樹脂(A)のMFR、密度および、共重合体(B)の密度、極限粘度、ガラス転移温度、結晶化度、分子量分布、B値、 $g\eta^*$ 値が特定の範囲にあることを特徴とし、該組成物は、熔融流動性に優れ、すなわち成形性に優れており、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形体を提供することができる。

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、エチレンと炭素原子数4~20の α -オレフィンとからなる直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A- α)と、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなる長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)とを特定の割合で含有してなり、この共重合体(A- α)の密度およびMFRが特定の範囲にあり、かつ、共重合体(B- α)の密度、MFR、極限粘度、ガラス転移温度、結晶化度、分子量分布、B値および $g\eta^*$ 値が特定の範囲にあり、本発明のフィルムは、この樹脂組成物からなっている。

このエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、熱安定性および高速成形性に優れ、機械強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れ、滑性、抗ブロッキング性等を有しており取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを供給することができる。上記フィルムは、上記効果を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LS	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	EF	スペイン	LT	リトアニア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LX	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バハマ	GE	グルジア	MC	モナコ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BY	ベラルーシ	HE	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
CA	カナダ	IU	アイスランド	ML	マリ	TD	チャド
CC	中東	IT	イタリア	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TM	トルクメニスタン
CI	コートジボワール	KR	韓国	MX	メキシコ	TR	トルコ
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国	LI	リヒテンシュタイン	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CZ	チェコ共和国	LK	スリランカ	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
DE	ドイツ			NZ	ニュージーランド	US	米国
DK	デンマーク			PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
				PT	ポルトガル	VN	ベトナム
				RO	ルーマニア	YU	ユーゴスラビア

明 細 書

樹脂組成物およびその用途

発明の技術分野

本発明は、柔軟性に優れた成形体を提供することができ、成形性に優れるようなポリエチレン系の樹脂組成物に関する。

本発明は、特に柔軟性、耐熱性に優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れるようなポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物に関する。

本発明は、また主に包装フィルムの用途に適したエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物に関し、さらに詳しくは、従来既知のエチレン系共重合体組成物と比較して、フィルム成形性に優れ、フィルムを高速成形することができ、機械強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに滑性、抗ブロッキング性などを有していて自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを提供することができるようなエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物およびそのフィルムに関する。

発明の技術的背景

ポリエチレン樹脂には、高圧法低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる線状低密度ポリエチレン樹脂等種々のものが挙げられる。

このうちで、低密度ポリエチレン樹脂は、柔軟性および耐熱性のバランスに優れることから、射出成形用ガasket、各種パッキン、

チューブ、シート材等に広く利用されている。

現状の低密度ポリエチレン樹脂では耐熱性は良好なものの、柔軟性が十分とはいえず、これらの性能の改良が種々検討されている。

たとえば低密度ポリエチレン樹脂に、柔軟性付与のために各種のエラストマー（たとえばエチレン・プロピレン共重合体ゴムあるいはエチレン・1-ブテン共重合体ゴム）をブレンドさせる方法が提案されている。

しかしながら、低密度ポリエチレン樹脂に従来のエチレン系エラストマーをブレンドしていくと、柔軟性が改善されるものの、耐熱性が著しく劣るという問題がある。

したがって、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形体を提供することができ、しかも各種成形に良好な高流動性を示すポリエチレン樹脂組成物の出現が従来より望まれている。

また、上記ポリエチレン樹脂のうちで、たとえば高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・ α オレフィン共重合体からなる線状低密度ポリエチレンなどは、フィルム状に成形されて、従来、物品の包装用など種々の分野において広く使用されている。

これらのポリエチレン系フィルムの中で、エチレン・ α オレフィン共重合体からなる線状低密度ポリエチレンフィルムは、フィルム原料の線状低密度ポリエチレンが従来の高圧法低密度ポリエチレンに比べて製造時のエネルギーコストが低い上に、夾雑物シール性

(heat sealability through contaminants)、ホットタック性に優れるとともに、引裂強度、衝撃強度など機械的性質にも優れるこ

とから、各種包装材用シーラントとして使用されている。

これらの包装用途においては、自動充填包装時における高速充填適性などが要求されるが、上記線状低密度エチレン・ α オレフィン共重合体単独からなるフィルムは、その取扱い性や高速充填適性が必ずしも十分に満足できない。

したがって、より優れた低温ヒートシール性、シールの安定性、滑性（スリップ性）、抗ブロッキング性等を有するフィルムを提供することができる改良樹脂の出現が望まれている。

また、上記線状低密度エチレン・ α オレフィン共重合体は、高压法ポリエチレンと比較して分子量の割には溶融張力が小さく、たとえばインフレーション法でフィルムを高速で成形しようとした場合、バブルの揺れ、あるいはちぎれが発生しやすい等の問題がある。また、線状低密度エチレン・ α オレフィン共重合体は、分子鎖の分岐が少ないため、高剪断域において流動性が悪化するという問題がある。

したがって、上記のような問題を解消するため、これまでに種々の組成物やフィルムが提案されている。たとえばエチレン・ α オレフィン共重合体に密度 0.905 g/cm^3 以下の低結晶性エチレン共重合体を配合した組成物（特開昭 57-34145 号公報）、さらにはエチレン・ α オレフィン共重合体にエチレン・酢酸ビニル共重合体を配合した組成物（特開昭 59-109543 号公報）などが提案されている。

しかしながら、これらの組成物からなるフィルムは、上記問題を解消するに至っておらず、溶融張力および高剪断時の流動性、低温

ヒートシール性、引裂強度等の機械強度特性、透明性、耐ブロッキング性等の点でさらなる改良の余地がある。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、柔軟性に優れた成形体を付与することができ、しかも成形性に優れた樹脂組成物を提供することを目的としている。

本発明は、特に、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形体を付与することができ、しかも成形性に優れたポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を提供することを目的としている。

本発明は、また、熱安定性および高速成形性に優れ、しかも、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに、滑性、抗ブロッキング性等を有していて取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを供給することができるエチレン・ α ・オレフィン共重合体樹脂組成物、および該樹脂組成物からなるフィルムを提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る樹脂組成物は、

ポリエチレン樹脂(A)100重量部と

エチレンと炭素原子数3～20の α ・オレフィンとからなる長鎖分岐型のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)0.5～5000重量部（換言すれば、共重合体(B)100重量部に対してポリエチレン樹脂(A)2～20000重量部）と、
からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A)が、

- (a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16 kg 荷重) が 0.01 ~ 150 g / 10 分であり、
- (b) 密度が 0.901 ~ 0.970 g / cm³ であり、
エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)が、
- (a) 密度が 0.900 g / cm³ 以下であり、
- (b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.3 ~ 3.0 dl / g であり、
- (c) ガラス転移温度 (T_g) が -50℃以下であり、
- (d) X線回折法により測定した結晶化度が 40%未満であり、
- (e) GPCより求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 3.0以下であり、
- (f) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記の式から算出して求めた B 値が、1.0 ~ 1.4 であり、
- (g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量 (光散乱法による) であるエチレン含量が 70 モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{linear}}$ との比 $[\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{linear}})]$ が 0.2 ~ 0.95 である、
ことを特徴としている。

$$B = P_{OE} / (2 P_O \cdot P_E)$$

[式中、P_E および P_O は、それぞれエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α ・オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE}は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α ・オレフィン交互連鎖数の割合である。]。

$$B = P_{OE} / (2 P_O \cdot P_E)$$

[式中、 P_E および P_O は、それぞれエチレン・ α オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE} は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α オレフィン交互連鎖数の割合である。]

本発明に係る軟質樹脂組成物は、

ポリエチレン樹脂(A-X) 100重量部と

エチレンと炭素原子数3～20の α オレフィンとからなる長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B-Y) 50～5000重量部(換言すれば、該共重合体(B-Y) 100重量部に対して、ポリエチレン樹脂(A-X)は、2～200重量部)と、からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A-X)が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16kg荷重) が3～150g/10分であり、

(b) 密度が0.901～0.970g/cm³であり、

エチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B-Y)が、

(a) 密度が0.900g/cm³以下であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～

3.0dl/gであり、

(c) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、

(d) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、

(e) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であ

り、

(f) ^{13}C -NMR スペクトルおよび上記の式から算出して求めた B

値が、1.0～1.4 であり、

(g) 上記(b) で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均

分子量 (光散乱法による) であるエチレン含量が 70 モル% の直鎖

エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{linear}}$ との比 $[\eta]$

$\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{linear}})$ が 0.2～0.95 である、

ことを特徴としている。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、ポリエチレン樹脂(A)と、該ポリエチレン樹脂(A) 100 重量部に対して 5～67 重量部の長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)と

からなる組成物 (換言すれば、ポリエチレン樹脂(A)とエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)との合計 100 重量部中に、ポリエチレン樹脂(A) 60～95 重量部、上記共重合体(B- α)残部) であり、

上記ポリエチレン樹脂(A)は、エチレンと炭素原子数 4～20 の α -オレフィンとからなる直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)であり、

(a) 密度が 0.901～0.940 g/cm³ であり、

(b) メルトフローレートが 0.01～20 g/10 分であり、

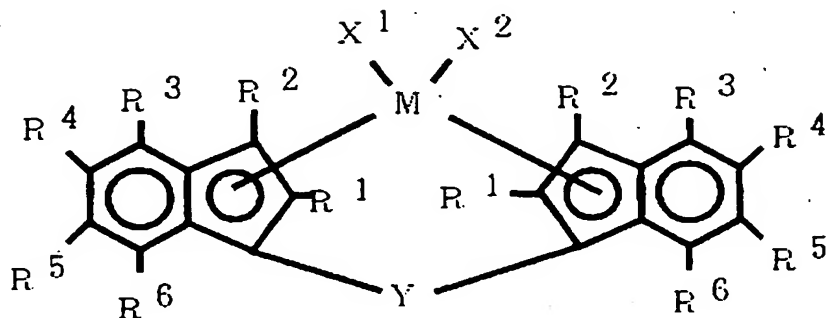
長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)は、

(a) 密度が 0.860～0.900 g/cm³ であり、

(b) メルトフローレートが 0.01～20 g/10 分であり、

- (c) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～3.0dl/gであり、
- (d) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、
- (e) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、
- (f) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、
- (g) ^{13}C -NMRスペクトルおよび上記の式から算出して求めたB値が、1.0～1.4であり、
- (h) 上記(c)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[\eta]^*$ ($= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$)が0.2～0.95であることを特徴としている。

前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、何れの場合も、下記式[I]で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとをランダム共重合させたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることが好ましい。



. . . . [1]

[式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属であり、

R¹ は、炭素原子数1～6の炭化水素基であり、

R²、R⁴、R⁵、R⁶ は、それぞれ同一または相異なっていて
もよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～6の炭化水
素基であり、

R³ は、炭素原子数6～16のアリール基であり、このアリール
基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、有機シリ
ル基で置換されていてもよい。

X¹ およびX² は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～2
0の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸
素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～
20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価の
ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-
SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)-、-P(O)
(R⁷)-、-BR⁷-または-AR⁷-である。(ただし、R⁷
は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、
炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基)である。]

また、本発明に係るフィルム(エチレン・ α -オレフィン共重合体
樹脂フィルム)は、上記の樹脂組成物(エチレン・ α -オレフィン共
重合体組成物)からなることが好ましい。

本発明においては、インフレーション法で成形されたフィルムが
好ましい。

発明の具体的説明

以下、本発明に係る樹脂組成物およびその用途について具体的に説明する。

「樹脂組成物（軟質樹脂組成物）」

本発明に係る樹脂組成物は（軟質樹脂組成物、エチレン・ α オレフィン共重合体樹脂組成物を含む。以下同じ。）、ポリエチレン樹脂(A)と、長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)とを特定の割合で含有してなる。

以下、まず始めに、軟質樹脂組成物を中心に述べ、次いでエチレン・ α オレフィン共重合体樹脂組成物について述べる。

ポリエチレン樹脂(A)

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A)は、エチレンの単独重合体であってもよく、エチレンと α オレフィン、好ましくはエチレンと炭素数4～20の α オレフィンとのランダム共重合体であってもよく、また直鎖状、分岐状の何れであってもよい。

上記の炭素原子数4～20の α オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル

-1- テトラデセン、およびこれらの組合わせが挙げられる。

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A)は、MFR (メルトフローレート; ASTM D 1238, 190℃、2.16 kg 荷重) が 0.01 ~ 150 g / 10 分である。特にこのMFRが3 ~ 150 g / 10 分、好ましくは5 ~ 100 g / 10 分、さらに好ましくは7 ~ 50 g / 10 分であると、熔融流動性、すなわち成形性に優れ、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形体となる。

このポリエチレン樹脂(A)は、密度が好ましくは0.970 g / cm³ 以下、さらに好ましくは0.901 ~ 0.970 g / cm³、特に0.901 ~ 0.930 g / cm³ であると、成形性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスに優れた軟質樹脂組成物となる。

本発明に係る軟質樹脂組成物には、ポリエチレン樹脂(A)100重量部に対して、後述するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体樹脂(B)は、0.5 ~ 5000重量部の量で含まれている。このような樹脂組成物は成形性に優れ、柔軟性に優れた成形体を与える。特に、本発明においては、ポリエチレン樹脂(A)100重量部に対して、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)が67 ~ 2000重量部、さらに好ましくは83 ~ 1000重量部、特に好ましくは100 ~ 500重量部の量で含まれていると、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れた軟質樹脂組成物を得ることができる。

換言すれば、特に軟質樹脂組成物の場合においては、ポリエチレン樹脂(A)は、上記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)100重量部に対して、ポリエチレン樹脂(A)が2 ~ 200重量部、好

ましくは5～150重量部、さらに好ましくは10～120重量部、特に好ましくは20～100重量部の割合で含まれていることが望ましい。

このようなポリエチレン樹脂(A)は、従来より公知の方法にて製造することができる、

上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えばエチレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとを遷移金属触媒の存在下に共重合することにより得ることができる。

例えば、直鎖状のエチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は、 α -オレフィンの種類および共重合量によって制御され、またメルトフローレートは、連鎖移動剤の種類およびその使用量によって制御される。

触媒や重合法については特に制約はなく、触媒としては、例えばチーグラ-ナッタ型触媒、フィリップス型触媒、メタロセン系触媒等が使用され、チーグラ-ナッタ型触媒としては、周期律表第IV族遷移金属化合物のTi系、Zr系、あるいは周期律表第V族遷移金属化合物のV系等と、有機アルミニウム化合物等とからなるオレフィン重合用触媒が挙げられ、また重合法としては、例えばスラリー重合法、気相重合法、溶液重合法等が採用される。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとからなる長鎖分岐型エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。

上記の炭素原子数3～20の α -オレフィンとしては、具体的には、

プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、密度が 0.900 g/cm^3 以下、好ましくは 0.895 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 0.890 g/cm^3 以下である。

このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.3\sim 3.0\text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.5\sim 2.0\text{ dl/g}$ である。極限粘度が上記のような範囲にあるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、ポリエチレン樹脂(A)とのブレンド性が良好である。しかも、このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)を用いると、高流動性で成形性に優れたポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を得ることができる。

さらに、このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、DSC（示差走査熱量計）で求めたガラス転移点（ T_g ）が -50

℃以下である。

さらにまた、このエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)は、X線回折法により測定された結晶化度が40%未満、好ましくは30%以下である。結晶化度が40%未満のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)を用いると、柔軟性に優れたポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を得ることができる。

また、このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下で、 ^{13}C -NMR法により求めた、共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータ(B値)が1.0~1.4であることが好ましい。

このようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体におけるB値は、共重合連鎖中における各モノマーから誘導される構成単位の組成分布状態を表わす指標であり、下式により算出することができる。

$$B = P_{OE} / (2 P_O \cdot P_E)$$

[式中、 P_E および P_O は、それぞれエチレン・ α オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE} は、全ダイアド(dyad)連鎖数に対するエチレン・ α オレフィン交互連鎖数の割合である。)

このような P_E 、 P_O および P_{OE} 値は、具体的には、下記のようにして求められる。

10mmφの試験管中で約200mgのエチレン・ α オレフィンランダム共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解

させて試料を調製し、この試料の ^{13}C -NMRスペクトルを下記の測定条件下に測定する。

[測定条件]

測定温度 : 120℃

測定周波数 : 20.05 MHz

スペクトル幅 : 1500 Hz

フィルタ幅 : 1500 Hz

パルス繰り返し時間 : 4.2 sec

パルス幅 : 7 μ sec

積算回数 : 2000 ~ 5000 回

P_E 、 P_O および P_{OE} 値は、上記のようにして測定される ^{13}C -NMRスペクトルから、G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、K. Kimura (Polymer, 25, 441(1984))らの報告に基づいて求めることができる。

なお、上記式より求められるB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂が両モノマーが交互に分布している場合には2となり、両モノマーが完全に分離して重合している完全ブロック共重合体の場合には0となる。

B値が上記範囲にあるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)を用いると、耐熱性に優れた成形体を提供し得るポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を得ることができる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、 $g \cdot n^*$ 値は、0.2 ~ 0.95、好ましくは0.4 ~ 0.9、さらに好ましくは0.5 ~ 0.85である。

この $g\eta^*$ 値は、次式により定義される。

$$g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$$

(ここで、 $[\eta]$ は、上記(c)で測定される極限粘度であり、 $[\eta]_{\text{blank}}$ は、その極限粘度 $[\eta]$ のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体と同一重量平均分子量(光散乱法による)を有し、かつエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。)

エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体の $g\eta^*$ 値が0.95以下であると、分子中に長鎖分岐が形成されていることを示す。

[エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)の調製]

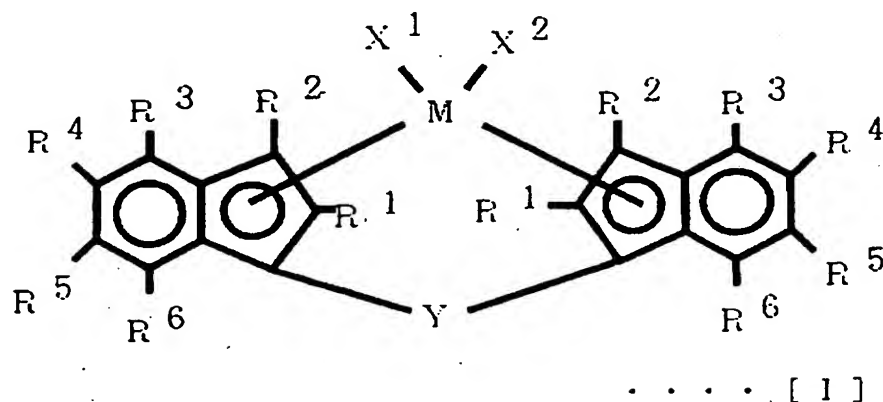
上記のような特性を有する長鎖分岐型のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、特定のメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α ・オレフィンとをランダム共重合させることによって調製することができる。

ここで用いられるメタロセン系触媒は、メタロセン化合物[A]を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/またはメタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよい。また、メタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/またはイオン対を形成する化合物[C]とともに有機アルミニウム化合物[D]とから形成されてもよい。

メタロセン化合物 [A]

本発明で用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α ・オレフィンランダム

ム共重合体(B)の調製に際して用いられるメタロセン化合物[A]としては、下記の一般式[1]で示される化合物が挙げられる。



式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

置換基 R¹

R¹ は、炭素原子数 1 ～ 6 の炭化水素基であり、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル基等のアルキル基；

ビニル、プロペニル等のアルケニル基；

などが挙げられる。

これらのうち、インデニル基に結合した炭素が 1 級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

置換基 R²、R⁴、R⁵、R⁶

R²、R⁴、R⁵、R⁶ は、それぞれ同一または相異なっていて

もよく、水素原子、ハロゲン原子または R^1 と同様の炭素原子数 1 ~ 6 の炭化水素基である。

ここでハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

置換基 R^3

R^3 は、炭素原子数 6 ~ 16 のアリール基である。このアリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。

アリール基としては、具体的には、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセナフチル基、フェナレニル基、アセアントリレニル基、テトラヒドロナフチル基、インダニル基、ビフェニル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基が好ましい。

また、このアリール基の置換基である炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、たとえば、

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基；

ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基；

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基；

上記例示のアリール基；および

トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、ベンジルフェニル等のア

リール基；

などが挙げられる。

また、有機シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

X¹ および X²

X¹ および X² は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。具体的には、前記と同様のハロゲン原子および炭化水素基が挙げられる。

また、酸素含有基としては、具体的には、

ヒドロキシ基；

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基；

フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基；

フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基

などが挙げられる。

イオウ含有基としては、具体的には、

前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、

メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネード、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のスルホネート基；

メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基；

などが挙げられる。

これらのうち、 X^1 および X^2 は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。

Y

Y は、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ (ただし、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基) であり、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル 1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、

ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリールアルキレン基などの炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基；

クロロメチレン等の上記炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキ

シル) シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p トリル) シリレン、ジ(p クロロフェニル) シリレン等のアルキルシリレン基、アルキルアリアルシリレン基、アリアルシリレン基、テトラメチル 1,2 ジシリル、テトラフェニル 1,2 ジシリル等のアルキルジシリル基、アルキルアリアルジシリル基、アリアルジシリル基などの2価のケイ素含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基などが挙げられる。

R⁷ は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

これらのうち、Yは、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリアルシリレン基、アリアルシリレン基であることが特に好ましい。

以下に上記一般式[1]で表わされるメタロセン化合物の具体例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス (2-メチル-4 (1-アントラセニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (2-アントラセニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス (2-メチル-4 (9-アントラセニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (9-フェナントリル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (p-フルオロフェニ
ル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス (2-メチル-4 (ペンタフルオロフ
ェニル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (p-クロロフェニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (m-クロロフェニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (o-クロロフェニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (o,p-ジクロロフェ
ニル) フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (p-ブロモフェニル)
-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4 (p-トリル) -1-イ
ンデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(m-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(o-トリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(p-エチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(p-ビフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(m-ビフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (i- プロピル) シリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル
1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (n- ブチル) シリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル-1
インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジシクロヘキシルシリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル-1
インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン- ビス (2-メチル-4- フェニル 1-
インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン- ビス (2-メチル 4- フェニル 1- イン
デニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p- トリル) シリレン- ビス (2-メチル 4- フェニル-1
インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p- クロロフェニル) シリレン- ビス (2-メチル 4- フェ
ニル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン- ビス (2-メチル-4- フェニル 1- インデニル) ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-エチレン- ビス (2-メチル 4- フェニル 1- インデニル) ジ
ルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン- ビス (2-メチル-4- フェニル-1- イン
デニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスタニレン- ビス (2-メチル 4- フェニル 1- イン
デニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル 4- フェニル-1- インデ
ニル) ジルコニウムジブロミド、

rac ジメチルシリレン・ビス (2 メチル-4 フェニル-1 インデニル) ジルコニウムジメチル、

rac ジメチルシリレン・ビス (2 メチル 4 フェニル 1 インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス (2-メチル-4 フェニル-1 インデニル) ジルコニウムクロリド SO_2Me 、

rac ジメチルシリレン・ビス (2 メチル 4 フェニル-1 インデニル) ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (α ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (β ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (2 メチル 1 ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル-4 (5 アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (9 アントラセニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル-4 (9 フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン・ビス {1 (2 エチル-4 (o-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(m-メチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(p-メチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,4-ジメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,5-ジメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,4,6-トリメチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-ジクロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2,6-ジクロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(3,5-ジクロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-エチル-4- (2-プロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-エチル-4- (3-プロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-エチル-4- (4-プロモフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-エチル-4- (4-トリメチルシリルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1- (2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-(β -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-(8-メチル-9-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s ブチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s ブチル-4-(β -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s ブチル-4-(5-アセナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-s-ブチル 4 (9 アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-s-ブチル 4 (9 フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ペンチル 4 フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ペンチル 4 (α ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 (α ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 (β ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 (2-メチル 1 ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 (5 アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 (9 アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-n-ブチル 4 (9 フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン ビス {1 (2-i-ブチル 4 フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2-i ブチル-4 (α ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2 i ブチル 4 (β ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2-i ブチル-4 (2 メチル 1 ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2 i ブチル 4 (5 アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2 i ブチル 4 (9 アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2-i ブチル-4 (9 フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2 ネオペンチル 4 フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2-ネオペンチル 4 (α ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2-n ヘキシル 4 フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン ビス {1 (2 n ヘキシル 4 (α ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac メチルフェニルシリレン ビス {1 (2 エチル-4 フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac メチルフェニルシリレン ビス {1 (2 エチル-4 (α ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン・ビス {1 (2-エチル 4 (9 アン
トラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac メチルフェニルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (9 フェ
ナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン ビス {1 (2 エチル-4 フェニルイン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン ビス {1 (2 エチル 4 (α ナフチル)
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン ビス {1 (2 エチル 4 (9 アントラ
セニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (9 フェナン
トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジフェニルシリレン・ビス {1 (2 エチル 4 (4 ビフェリ
ニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン ビス {1-(2 エチル-4 フェニルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン ビス {1 (2 エチル-4 (α ナフチル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン- ビス {1-(2-エチル-4 フェニルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン- ビス {1-(2-エチル-4 (α-ナフチル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン- ビス {1-(2-n-プロピル 4 (α ナフチル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。

本発明では、通常、上記メタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

本発明では、上記のようなメタロセン化合物を2種以上組合わせて用いることができる。

このようなメタロセン化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書に準じて製造することができる。

また、上記一般式 [I] で示されるメタロセン化合物のほかに、下記一般式 [II] で示されるメタロセン化合物が挙げられる。

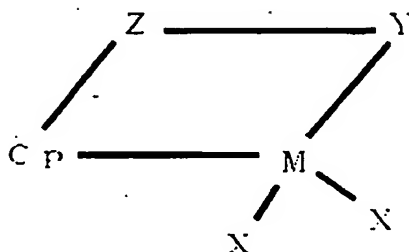


(Mは、周期率表第IV族またはランタニド系列の金属であり、

L^* は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

Xは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または20以下の炭素原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。)

このような式 [II] で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式 [III] で示される化合物が好ましい。



..... [III]

Mは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Xは、上記と同様である。

Cpは、Mに π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体である。

Zは、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素であり、

Yは、窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

このような式 [III] で表わされる化合物としては、具体的には、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、

((t-ブチルアミド)(テトラメチル η^5 -シクロペンタジエニル)1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、

(ジベンジル(t-ブチルアミド)(テトラメチル η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル η^5 -シクロペン

タジエニル) シラン) ジベンジルチタン、

(ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) シラン) ジメチルチタン、

((t-ブチルアミド) (テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) -1,2 エタンジイル) ジベンジルチタン、

((メチルアミド) (テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) 1,2 エタンジイル) ジネオペンチルチタン、

((フェニルホスフィド) (テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) メチレン) ジフェニルチタン、

(ジベンジル (t-ブチルアミド) (テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルチタン、

(ジメチル (ベンジルアミド) (η^5 シクロペンタジエニル) シラン) ジ (トリメチルシリル) チタン、

(ジメチル (フェニルホスフィド) - (テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) シラン) ジベンジルチタン、

((テトラメチル η^5 シクロペンタジエニル) 1,2 エタンジイル) ジベンジルチタン、

(2 η^5 (テトラメチル シクロペンタジエニル) 1 メチル エタノレート (2-)) ジベンジルチタン、

(2 η^5 (テトラメチル シクロペンタジエニル) 1 メチル エタノレート (2-)) ジメチルチタン、

(2 ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- η)-9H フルオレン 9 イル) シクロヘキサノレート (2-)) ジメチルチタン、

(2 ((4a, 4b, 8a, 9, 9a- η)-9H フルオレン-9 イル) シクロヘ

キサノレート(2-)) ジベンジルチタンなどが挙げられる。

本発明では、上記のような式 [II] で表わされるメタロセン化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

上記説明においては、メタロセン化合物としてチタン化合物について例示したが、チタンを、ジルコニウムまたはハフニウムに置換えた化合物を例示することもできる。

これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体の調製に際し、上述したメタロセン化合物の中でも、上記一般式 [I] で示されるメタロセン化合物が好ましく用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物 [B]

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [B] は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、氷または水蒸気を作作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。

また、アルミノオキシサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、

式： $(i-C_4H_9)_xAl_2(C_5H_{10})_z$ （式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）

で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

アルミノオキシサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえば

ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素；

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分；および

上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒が挙げられる。

さらに、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

メタロセン化合物 [A] と反応して

イオン対を形成する化合物 [C]

本発明で用いられるメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] としては、特表平 1-501950 号公報、特表平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US-5321106 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

ルイス酸としては、Mg 含有ルイス酸、Al 含有ルイス酸、B 含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうち B 含有ルイス酸が好ましい。

ホウ素原子を含有するルイス酸としては、具体的には、下記一般式で表わされる化合物を例示することができる。



(式中、 R^1 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表わされる化合物としては、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（*p*-トリル）ボロン、トリス（*o*-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。これらのうちでは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンが特に好ましい。

本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物〔A〕と反応することによりメタロセン化合物〔A〕をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるアニオンが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。

具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどを例示することができる。

本発明においては、有機ホウ素化合物アニオンを有するイオン性化合物が好ましい。

具体的には、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n* ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*o*, *p* ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（*m*, *m* ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（*p* トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n* ブチル）アンモニウムテトラ（*o* トリル）ホウ素、トリ（*n* ブチル）アンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ホウ素等のトリアルキル置換アンモニウム塩；

N,N ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、*N,N* ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、*N,N* 2,4,6 ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素等の*N,N* ジアルキルアニリニウム塩；

ジ（*n* プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素等のジアルキルアンモニウム塩；

トリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素等のトリアリールホスフォニウム塩；

などが挙げられる。

本発明では、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートも挙げることができる。

また、以下のようなホウ素原子を含有するイオン性化合物も例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ（n-ブチル）アンモニウムであるが、これに限定されない。）

アニオンの塩、たとえば

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム・1 カルバデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム・1 カルバウンデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム・1 カルバドデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム・1 トリメチルシリル・1 カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム・1 カルバドデカボレートなど、さらには下記のようなボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げることができる。これらの化合物は、ルイス酸、

イオン性化合物として用いられる。

ボラン化合物、カルボラン錯化合物、およびカルボランアニオンの塩としては、たとえば

デカボラン (14)、

7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、

2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、

ウンデカハイドライド-7,8 ジメチル-7,8 ジカルバウンデカボラン、

ドデカハイドライド-11 メチル 2,7 ジカルバウンデカボラン、

トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、

トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、

トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、

トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、

トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9 ジカルバウンデカボレート (12)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド8 エチル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド 9 トリメチルシリル 7,8-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6 ジブromo-7 カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カルボラン化合物、およびカルボランの塩としては、たとえば
4 カルバノナボラン (1,4)、

1,3-ジカルバノナボラン (1,3)、

6,9 ジカルバデカボラン (1,4)、

ドデカハイドライド-1 フェニル 1,3 ジカルバノナボラン、

ドデカハイドライド-1-メチル 1,3 ジカルバノナボラン、

ウンデカハイドライド-1,3 ジメチル 1,3 ジカルバノナボランなどが挙げられる。

さらに、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ (n-ブチル) アンモニウムであるが、これに限定されない。)

金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえば
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド 1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8
ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8
ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド 7,8 ジメ
チル 7,8 ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド 7,8 ジメ
チル 7,8 ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩)
(III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライ
ド 7,8 ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバ
ドデカボレート) コバルテート (III)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライド
ドデカボレート) ニッケレート (III)、
トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドラ
イド-7 カルバウンデカボレート) クロメート (III)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライ
ド-7 カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライ
ド-7 カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライ
ド-7 カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) などが挙げら
れる。

上記のような化合物〔C〕は、2種以上組合わせて用いることもできる。

有機アルミニウム化合物〔D〕

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物〔D〕は、たとえば下記一般式(a)で示すことができる。



(式中、 R^5 は炭素原子数1～12の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子または水素原子であり、 n は1～3である。)

上記式(a)において、 R^5 は炭素原子数1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、 n プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

イソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキ

クロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

また、有機アルミニウム化合物〔D〕として、下記の式(b)で表わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 R^5 は、上記式(a)における R^5 と同様であり、

Y は、 $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7_3$ 基、 $-OAlR^8_2$ 基、 $-NR^9_2$ 基、 $-SiR^{10}_3$ 基 または $-N(R^{11})AlR^{12}_2$ 基であり、

n は1～2であり、

R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{12} は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、

R^9 は、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、

R^{10} および R^{11} は、メチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

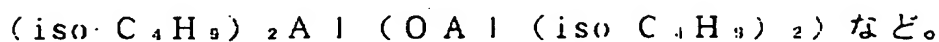
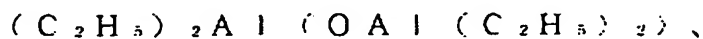
(i) $R^5_n A I (OR^6)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

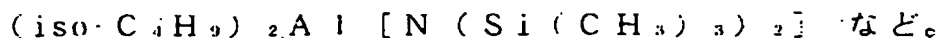
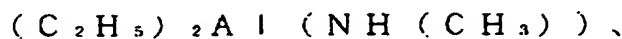
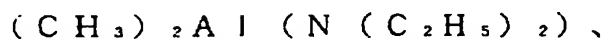
(ii) $R^5_n Al (OSiR^{73})_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



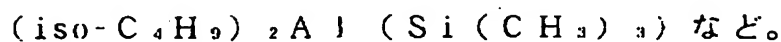
(iii) $R^5_n Al (OAlR^{82})_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(iv) $R^5_n Al (NR^{92})_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(v) $R^5_n Al (SiR^{103})_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



本発明では、これらのうちでも $R^5_3 Al$ 、 $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ 、 $R^5_n Al (OAlR^{82})_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^5 がイソアルキル基であり、 $n = 2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメ

タロセン化合物〔A〕を含んでおり、たとえば上記したようにメタロセン化合物〔A〕と、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕とから形成することができる。また、メタロセン化合物〔A〕と、メタロセン化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物〔C〕とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物〔A〕とともに、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕とメタロセン化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物〔C〕とを併用することもできる。また、これらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物〔D〕を併用することが特に好ましい。

本発明では、上記メタロセン化合物〔A〕は、重合容積１リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約０．００００５～０．１ミリモル、好ましくは約０．０００１～０．０５ミリモルの量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕は、遷移金属原子１モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約１～１０，０００モル、好ましくは１０～５，０００モルとなるような量で用いることができる。

メタロセン化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物〔C〕は、遷移金属原子１モルに対して、ボロン原子が、通常、約０．５～２０モル、好ましくは１～１０モルとなるような量で用いられる。

さらに有機アルミニウム化合物〔D〕は、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物〔C〕中のボロン原子１モルに対して、通常、約０～１．００

0 モル、好ましくは約 0 ～ 500 モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

上記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数 3 ～ 20 の α オレフィンとを共重合させると、優れた重合活性で長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体を得ることができる。

なお、バナジウム系触媒などの第 V B 族遷移金属化合物系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数 3 ～ 20 の α オレフィンとを共重合させても十分な重合活性で長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体を得ることができない。

本発明では、エチレンと、炭素原子数 3 ～ 20 の α オレフィンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物 [A]、有機アルミニウムオキシ化合物 [B]、イオン対を形成する化合物 [C]、さらには有機アルミニウム化合物 [D] をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物 [A] を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、

プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、

クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらの炭化水素溶媒は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

上記メタロセン化合物〔A〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕、イオン対を形成する化合物〔C〕および有機アルミニウム化合物〔D〕は、通常 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で混合接触させることができる。

本発明では、エチレンと、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α オレフィンとの共重合は、通常 $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、大気圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは大気圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、特に好ましくは大気圧 $\sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の条件下で行なうことができる。

この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

また、本発明で用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体は、上述したような方法により得られるが、この共重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

その他の成分

本発明に係る（軟質）樹脂組成物には、上記エチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)およびポリエチレン樹脂(A)のほかに、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光保護剤、亜磷酸塩系熱安定剤、過酸化物分解剤、塩基性補助安定剤、増核剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、充填剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

上記充填剤の例としては、カーボンブラック、アスベスト、タルク、シリカ、シリカアルミナなどが挙げられる。

また、本発明に係る（軟質）樹脂組成物には、他の重合体を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

上記他の重合体の例としては、EPT、ポリプロピレン、各種エンジニアリングプラスチック樹脂（ポリアミド、ポリエステル等）などが挙げられる。

（軟質）樹脂組成物の調製

本発明に係る（軟質）樹脂組成物は、上記のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)と、前記ポリエチレン樹脂(A)と、必要に応じて配合される後述するような添加剤とを、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

①： すなわち、本発明に係る（軟質）樹脂組成物は、上記各成分（ポリエチレン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂(B)、必要により配合される添加剤）を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練装置で熔融混練するこ

とによって得られる。

押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた混練装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリエチレン樹脂含有の（軟質）樹脂組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

上記のようにして得られた本発明に係る（軟質）樹脂組成物は、従来公知の種々の熔融成形法、たとえば射出成形、押出成形、圧縮成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

②： また本発明においては、このような（軟質）樹脂組成物は、ポリエチレン樹脂(A)、長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)、および所望により上記のような添加剤を、適当な良溶媒（たとえば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒）に溶解し、次いで溶媒を除去する方法にて製造することもできる。

③： また、このような（軟質）樹脂組成物は、ポリエチレン樹脂(A)、長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)、および所望により上記のような添加剤を、適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法にて製造することもできる。

④： 上記①～③の方法を組み合わせて行なう方法を採用することもできる。

次に、本発明に係るエチレン・ α オレフィン共重合体樹脂組成物およびその用途について具体的に説明する。

[エチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物]

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、上記ポリエチレン樹脂(A)のうちの直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)と、長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)とからなっている。

以下、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物を調製する際に好ましく用いられるポリエチレン樹脂(A- α)および、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体樹脂(B- α)の各成分組成・物性・製法などについて説明するが、特に断らない限り、以下に述べる点以外は、それぞれ前記ポリエチレン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体樹脂(B)の場合と同様である。

直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)

本発明で用いられる直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)は、エチレンと炭素原子数4～20の上記 α -オレフィンとからなっている。

本発明で用いられる直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)は、密度が0.901～0.940 g/cm³、好ましくは0.905～0.930 g/cm³、さらに好ましくは0.905～0.925 g/cm³である。密度が0.901 g/cm³以下の直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いると、得られる組成物から成形されたフィルムは、耐衝撃性および低温ヒートシール性に優れるものの、剛性が低く、しかもブロッキングを起こし易い上、ヒートシール強度が低下する傾向にあるため好ましくない。一方、密度が0.940 g/cm³を超える直鎖状エチレン・ α -オレフィン

共重合体を用いると、得られる組成物から成形したフィルムは、耐衝撃性および低温ヒートシール性が低下する傾向にあるため好ましくない。

また、本発明で用いられる直鎖状エチレン・ α オレフィン共重合体(A-0)は、メルトフローレート(MFR: ASTM D 1238, 190℃、2.16 kg 荷重)が0.01~20 g/10分、好ましくは0.05~10 g/10分、さらに好ましくは0.1~7 g/10分である。メルトフローレートが0.01 g/10分未満の直鎖状エチレン・ α オレフィン共重合体を用いると、得られる組成物は、加工トルクが大きく通常の加工では加工できないため好ましくない。一方、メルトフローレートが20 g/10分を超える直鎖状エチレン・ α オレフィン共重合体を用いると、バブルの安定性が悪くインフレーション成形ができないため好ましくない。

上記のような特性を有する直鎖状エチレン・ α オレフィン共重合体(A-0)は、上記と同様に、エチレンと炭素原子数4~20の α オレフィンとを遷移金属触媒の存在下に共重合することにより得ることができる。

長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)

本発明で用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)は、前記と同様に、エチレンと炭素原子数3~20の α オレフィンとからなる。

本発明で用いられるエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)は、密度が0.860~0.900 g/cm³、好ましくは0.865~0.900 g/cm³、さらに好ましくは0.870

～0.895 g/cm³である。密度が0.900 g/cm³を超える長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いると、得られる組成物から成形したフィルムは、低温ヒートシール性が劣り、引裂強度も低下する傾向がある。一方、密度0.860 g/cm³未満の長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いると、得られる組成物は、ペレットでの取扱いが困難であり、しかもこの組成物から成形されたフィルムは、抗ブロッキング性および滑性（スリップ性）が低下する傾向がある。

本発明で用いられる長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)は、メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 190℃、2.16 kg荷重）が0.01～20 g/10分、好ましくは0.1～10 g/10分、さらに好ましくは0.5～5 g/10分である。

このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体樹脂の極限粘度 $[\eta]$ 、ガラス転移温度（T_g）、GPCにより求めた分子量分布（M_w/M_n）、B値、 $g\eta^*$ 値、製法（含む触媒）等は前記と同様である。

上記のような製造方法により得られたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、分子量分布および組成分布が狭く、長鎖分岐を持つため熔融張力が大きいという特徴を有している。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物には、直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)と長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)との合計量100重量%に対して、直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)は、60～95重量%、好ましくは60～90重量%の割合で含まれ、長

鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)は、5～40重量%、好ましくは10～40重量%の割合で含まれている。

換言すれば、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物には、ポリエチレン樹脂(A)のうちの直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)100重量部に対して、長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)は、5～67重量部、好ましくは11～67重量部の量で含まれている。

このような成分組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、特にフィルム用として好適であり、熱安定性および高速成形性に優れ、しかも、機械強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに、滑性、抗ブロッキング性等を有していて取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを供給することができる。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物には、前記と同様に本発明の目的を損なわない範囲で、耐候安定剤など各種添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

このような本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、前述したような従来公知の方法を利用して製造することができる。

フィルム

本発明に係るフィルムは、上述した本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物からなる。

本発明に係るフィルムは、厚さが通常10～200 μ mである。

本発明に係るフィルムは、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン

共重合体樹脂組成物を、通常の空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T-ダイフィルム成形、または水冷インフレーション成形等で加工することにより、得られる。

上記のような方法により成形されたフィルムは、透明性と剛性とのバランスに優れ、通常のLLDPEの特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性等を有している。また、上記組成物を構成する長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)の組成分布が極めて狭いため、フィルム表面のべたつきがない。

発明の効果

本発明に係る樹脂組成物は成形性に優れ、柔軟性に優れた成形体を提供することができる。

特に、本発明に係る軟質樹脂組成物は、熔融流動性に優れ、すなわち成形性に優れており、柔軟性と耐熱性とのバランスに優れた成形体を提供することができる。

特に、本発明に係るエチレン・ α オレフィン共重合体樹脂組成物は、熱安定性および高速成形性に優れ、しかも、機械強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに、滑性、抗ブロッキング性等を有していて取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを供給することができる。

本発明に係るフィルムは、上記エチレン・ α オレフィン共重合体樹脂組成物からなるので、機械強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに、滑性、抗ブロッキング性等を有していて取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性

に優れている。

したがって、本発明に係るフィルムは、規格袋、重袋、ラップフィルム、ラミ原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、輸液バック、農業用資材等に好適である。また、本発明に係るフィルムは、ナイロン、ポリエステル等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。これらの用途うち、特にラップフィルムに最適である。

本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物は、上記のようなフィルム用途のほかに、ブロー輸液バック、ブローボトル、押出成形によるチューブ、パイプ、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などにも用いることができる。

実施例

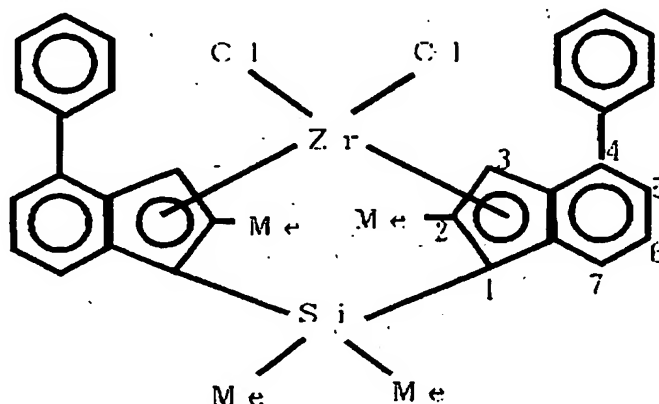
次に、本発明を実施例より具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。

【実施例 1】

[エチレン・1-オクテンランダム共重合体の調製]

(触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製フラスコに下記のrac ジメチルシリレン・ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド:



(式中、Me:メチル基を示す。)

を0.5mg入れ、さらにメチルアミノキサンのトルエン溶液(A1:1.1モル/リットル)1.57ml、およびトルエン2.76mlを添加することにより触媒溶液を得た。

(重合)

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン600mlおよび1-オクテン300mlを挿入し、系内の温度を60℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルおよび上記の調製した触媒溶液0.5ml(Zrとして0.001ミリモル)をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3.0Kg/cm²-Gに保ち、70℃で60分間重合を行なった。少量のエタノールを系内にパージして重合を停止させた後、未反応のエチレンをパージした。得られた反応液を大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により分離し、減圧下で一晩乾燥し、長鎖分岐型のエチレン

・1-オクテンランダム共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、1-オクテン含量〔測定法：赤外線吸収スペクトル法〕が16モル%であり、密度が 0.871 g/cm^3 であり、MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16 kg 荷重) が 3.5 g/10分 であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 1.3 dl/g であり、ガラス転移温度(T_g)が -64°C であり、X線回折法により測定した結晶化度が5%であり、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.2であり、B値が1.00であり、 $g\eta^*$ 値が0.88であり、下記の方法で測定した熔融張力が 1.5 g であった。

熔融張力の測定方法

エチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂ペレットを190℃で熔融し、ノズル($L = 8 \text{ mm}$ 、 $D = 2.095 \text{ mm}$)から押し出されたストランドを引っ張った時の熔融張力を測定した。

〔ポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物の調製〕

三井石油化学工業(株)製の線状低密度ポリエチレン樹脂〔共重合成成分モル比(エチレン/4-メチルペンテン 1) = 96/4、MFR (190℃、2.16 kg 荷重) : 15 g/10分 、密度 : 0.915 g/cm^3 〕80重量部と、

上記ペレット状のエチレン・1-オクテンランダム共重合体100重量部と

を、ヘンシェルミキサーを用いて混合してドライブレンド物を調製した。

次いで、このドライブレンド物を180℃に設定した単軸押出機

($L/D = 27$ 、 $30\text{ mm } \phi$) に供給し、軟質樹脂組成物のペレットを調製した。

得られた軟質樹脂組成物のペレットを下記条件で成形を行ない、物性試験用試験片を作製した。

(プレスシートの作製条件)

プレスシート寸法 : $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 厚

金型温度 : 200°C

プレス圧力 : 160 kg/cm^2

プレス時間 : 10分

加圧状態での冷却時間 : 5分

冷却温度 : 20°C

(射出成形条件)

シリンダー温度 : 180°C

射出圧力 : 500 kg/cm^2

金型温度 : 30°C

続いて、下記の方法により、軟質樹脂組成物の物性評価を行なった。

(1) MFR : ASTM D 1238 に準拠 (温度 190°C 、荷重 2.16 kg) して測定した。

(2) 表面硬度 : 上記したプレスシートを用い、JIS K 6301 に準拠して測定した。

(3) 捻り剛性 : 上記したプレスシートを用い、ASTM D 1043 に準拠して測定した。

(4) 熱たわみ量 : 上記条件で射出成形した試験片 (12.7 mm

× 6. 3 mm × 120 mm) を、片持ちばりに固定し
(スパン間 = 100 mm)、70℃に保持した恒温槽
に入れ、1.5時間後の自重による試験片の先端たわ
み量を測定した。

結果を第1表に示す。

【実施例2】

実施例1において、1-オクテンの代わりに1-ブテンを用いた以外
は、実施例1と同様にして重合を行ない、長鎖分岐型のエチレン・
1-ブテンランダム共重合体を得た。

得られた共重合体は、1-ブテン含量が17モル%であり、MFR
が3.6 g/10分であり、密度が0.870 g/cm³であり、
135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] が1.3 dl/gで
あり、ガラス転移温度 (T_g) が-64℃であり、X線回折法によ
り測定した結晶化度が5%であり、GPCより求めた分子量分布
(M_w/M_n) が2.1であり、B値が1.00であり、g η^* 値
が0.85であり、溶融張力が1.5 gであった。

このエチレン・1-ブテンランダム共重合体を用いて、実施例1と
同様にして、ポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を調製し、M
FR、表面硬度、捻り剛性および熱たわみ量を測定した。

結果を第1表に示す。

【比較例1】

実施例1で使用したrac-ジメチルシリレン ビス {1-(2-メチル
-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドの代わりに、
ビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ

ドを用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒溶液を調製した。

この触媒溶液を用いて、実施例 1 と同様にして、直鎖状エチレン・1-オクテンランダム共重合体を調製した。

得られた共重合体は、1-オクテン含量が14モル%であり、MFRが3.6g/10分であり、密度が0.872g/cm³であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.5dl/gであり、ガラス転移温度(T_g)が-62℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が6%であり、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.4であり、B値が1.03であり、g η^* 値が1.00であり、溶融張力が0.6gであった。

このエチレン・1-オクテンランダム共重合体を用いて、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を調製し、MFR、表面硬度、捻り剛性および熱たわみ量を測定した。

結果を第1表に示す。

【比較例 2】

実施例 1 で使用したrac ジメチルシリレン ビス{(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドの代わりに、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒溶液を調製した。

実施例 1 において、この触媒溶液を用い、1-オクテンの代わりに1-ブテンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、直鎖状エチレン・1-ブテンランダム共重合体を調製した。

得られた共重合体は、1-ブテン含量が15モル%であり、MFRが3.3g/10分であり、密度が0.871g/cm³であり、

135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.6 dl/gであり、ガラス転移温度(T_g)が-62℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が5%であり、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.3であり、B値が1.02であり、 $g\eta'$ 値が1.00であり、溶融張力が0.5 gであった。

このエチレン・1ブテンランダム共重合体を用いて、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を調製し、MFR、表面硬度、捻り剛性および熱たわみ量を測定した。

結果を第1表に示す。

第1表

	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
エチレン-α-オレフィン共重合体					
1-オクテン含量	モル%	1.6	—	1.4	—
1-ブテン含量	モル%	—	1.7	—	1.5
密度	g/cm ³	0.871	0.870	0.872	0.871
極限粘度 [η]	dl/g	1.3	1.3	1.5	1.6
ガラス転移温度 (T _g)	°C	-64	-64	-62	-62
結晶化度	%	5	5	6	5
M _w /M _n	—	2.2	2.1	2.4	2.3
B値	—	1.00	1.00	1.03	1.02
g _η 値	—	0.88	0.85	1.00	1.00
溶融張力 (190°C)	g	1.5	1.5	0.6	0.5
軟質樹脂組成物の組成					
エチレン-α-オレフィン共重合体	重量部	100	100	100	100
ポリエチレン樹脂	重量部	80	80	80	80
軟質樹脂組成物の物性					
MFR (190°C)	g/10分	7.2	7.5	6.9	6.8
表面硬度 (JIS A)		88	88	89	89
捺り剛性 (23°C)	kg/cm ²	130	130	140	140
熱たわみ量 (70°C)	mm	5.4	5.6	7.3	7.5

次に、本発明に係るエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物および該組成物からなるフィルムについての実施例、比較例を示す。

以下の実施例および比較例においてフィルムおよび組成物等の物性評価は、下記のようにして行なった。

(1) ヘイズ (曇度)

ヘイズは、ASTM-D-1003-61に従って測定した。

(2) フィルムインパクト強度

フィルムインパクト強度は、(株)東洋精機製作所製の振り式フィルム衝撃試験機(フィルムインパクトテスター)により測定した。

(3) ヒートシール開始温度

2枚のフィルムを 2 kg/cm^2 、1秒の条件でシールを行ない、シール強度が 300 g/15 mm の際の温度を測定し、この温度をヒートシール温度とした。

(4) 成形性

インフレーションフィルム成形時のバブルの安定性を次の3段階で評価し、その評価を組成物の成形性の評価とした。

◎ : バブル安定性に優れている

○ : バブル安定性が良好である

△ : バブル安定性が低いが、フィルム成形が可能である

(5) メルトテンション (MT)

メルトテンション (MT) は、(株)東洋精機製作所製のキャピラリーレオメーターを用いて、エチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物のペレットを 190°C で熔融し、ノズル ($L = 8\text{ mm}$ 、

D = 2.095 mm) から押し出されたストランドを引っ張った時の熔融張力を測定した。なお、測定の際の押出速度は 15 mm/分であり、引取速度は 15 m/分であった。

(6) 流動性インデックス (FI)

流動性インデックス (FI) は、190℃におけるずり応力が $2.4 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ に到達する時のずり速度で定義される。なお、流動性インデックス (FI) は、ずり速度を変えながら樹脂をキャピラリーから押出し、その時の応力を測定することにより決定される。すなわち、流動インデックスは、メルトテンション (MT) の測定で用いられる試料と同様の試料を用いて、(株) 東洋精機製作所製の毛細式流れ特性試験機で、樹脂温度 190℃、ずり応力の範囲が $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 程度の条件下で測定した。

(7) 密度

密度は、JIS K 7112 の D 法に従い、 $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度下で測定した。

なお、以下の実施例および比較例で用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-0) としての共重合体 (A-1)、(A-2) および (A-3) の α -オレフィンの種類、 α -オレフィン含量、密度および MFR を第 2 表に示す。

第 2 表

エチレン・ α -オレフィン 共重合体	α -オレフィンの種類 ・その量(mol%)	密 度 [g/cm ³]	M F R [g/10min]
A - 1	4-メチル-1-ヘプテン (3. 2)	0. 9 2 2	2. 1
A - 2	1-ブテン (4. 2)	0. 9 2 2	1. 0
A - 3	1-オクテン (3. 2)	0. 9 2 2	2. 4

【参考例 1】

[エチレン・1-オクテンランダム共重合体の調製]

(触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製フラスコに前記のrac ジメチルシリレン・ビス {1-(2-メチル 4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドを51g入れ、さらにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1:1.1モル/リットル)1.57リットルおよびトルエン2.76リットルを添加することにより触媒溶液を得た。

(重合)

連続式溶液重合装置に、上記のようにして調製した触媒溶液をジルコニウム原子換算で0.02ミリモル/時間、トリイソブチルアルミニウム10ミリモル/時間の割合で連続的に供給し、重合の間一定のモノマー組成（ガス組成（モル比）：エチレン/1オクテン＝0.83、水素/エチレン＝0.002）を維持するためにエチレン、1オクテン、水素を連続的に供給し、エチレンと1オクテンとの共重合を、全圧6kg/cm²G、重合温度90℃の条件で行なった。

次いで、重合器下部から抜き出した重合溶液にメタノールを少量添加して、重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて共重合体を溶媒から分離した後、100℃、減圧（100mmHg）の条件下に、24時間乾燥した。

上記のようにして、エチレン・1オクテンランダム共重合体（B-1）が毎時5kgの量で得られた。

得られたエチレン・1オクテンランダム共重合体（B-1）は、1オクテン含量が8モル%であり、密度が0.890g/cm³であり、MFRが0.6g/10分であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.0dl/gであり、ガラス転移温度（T_g）が-55℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が25%であり、GPCより求めた分子量分布（M_w/M_n）が2.3であり、B値が1.0であり、 $g\eta^*$ 値が0.87であり、メルトテンション（MT）が6.7gであり、流動性インデックス（FI）が180sec⁻¹であった。

【参考例2～6】

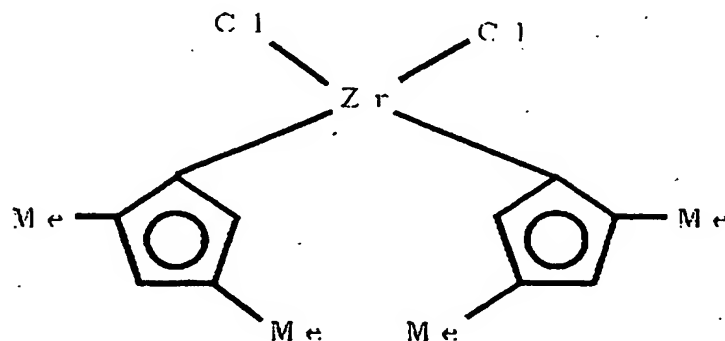
参考例 1 において、重合条件を変えて共重合反応を行なった以外は、参考例 1 と同様にしてエチレン・ α オレフィンランダム共重合体〔(B-2)～(B-8)〕を製造した。

これらの共重合体中の α -オレフィンの種類及びその含量(モル%)、これら共重合体の密度(g/cm^3)、MFR($\text{g}/10$ 分)、極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)、Tg($^{\circ}\text{C}$)、結晶化度(%)、 M_w/M_n 、B 値、 $g\eta^*$ 値、メルトテンション(MT(g))、および流動性インデックス(FI(sec^{-1}))を第 3 表に示す。

【参考例 7、8】

参考例 1 において、rac-ジメチルシリレン ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリドの代わりに第 IVB 族遷移金属化合物として下記のビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、参考例 1 と同様な方法で、エチレン・1 オクテンランダム共重合体(B-7)、エチレン・1 ブテンランダム共重合体(B-8)を得た。

ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド:



(式中 Me : メチル基を示す。)

これらの共重合体の α -オレフィン含量、密度、MFR、極限粘度

7.1

[η]、 T_g 、結晶化度、 M_w/M_n 、B値、 $g\eta'$ 値、メルトテンション、および流動性インデックスを第3表に示す。

第3表

α - β 共重合体	α - β の 種類・ 量(%)	密 度 [g/cm ³]	MFR [g/10min]	[η] [dl/g]	T _g [°C]	結晶化 度[%]	Mw/Mn	B値	η^* 値	MT [g]	τ [sec ⁻¹]
B-1	1- β (8)	0.890	0.6	2.0	-55	25	2.3	1.0	0.87	6.7	180
B-2	1- β (17)	0.860	0.7	1.9	-65	0	2.4	1.0	0.86	6.5	170
B-3	1- β (14)	0.870	0.6	2.0	-65	5	2.0	1.0	0.86	6.1	180
B-4	1- β (9)	0.890	0.7	1.8	-50	20	2.1	1.0	0.88	5.2	180
B-5	1- β (19)	0.860	0.5	2.2	-60	0	2.2	1.0	0.86	5.5	170
B-6	1- β (16)	0.870	0.6	2.0	-60	5	2.1	1.0	0.85	5.3	180
B-7	1- β (14)	0.870	0.5	2.0	-65	5	2.0	1.2	1.0	3.6	70
B-8	1- β (16)	0.870	0.5	2.0	-60	5	2.1	1.2	1.0	3.0	65

【実施例 3】

〔組成物の調製〕

密度が 0.922 g/cm^3 であり、MFR が 2.1 g/10分 であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体 (A-1) と、

参考例 1 で得られた第 3 表に示すエチレン・1 オクテンランダム共重合体 (B-1) と

を、重量比 (A-1/B-1) 80/20 でドライブレンドした。

さらに、ドライブレンドして得られた樹脂 100 重量部に対して、さらに二次抗酸化剤としてのトリ (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートを 0.05 重量部、耐熱安定剤としての *n* オクタデシル-3 (4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピオネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.05 重量部、配合し、モダンマシナリー (株) 製の 1 軸押出機を用い、設定温度 180°C でこれらの成分を混練してエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物のペレットを得た。

〔フィルム加工〕

このエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物から、20 mm ϕ の単軸押出機を用いて、次の条件で空冷インフレーション成形を行ない、厚さ 70 μm のフィルムを得た。

〔成形条件〕

スクリュウ : $L/D = 26$

ダイス : 2.5 mm ϕ (径)、0.7 mm (リップ幅)

エアリング : 1 重スリットエアリング

エア流量 : 90 リットル/分

押 出 量 : 9 g / 分
ブロー比 : 1.8
成形温度 : 200 °C
引取速度 : 2.4 m / 分

このエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を第4表に示す。

【実施例4～10】

〔組成物の調製〕

実施例3において、参考例1～6で調製された第3表に示すエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B-1～B-6)と、実施例3で用いたエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A-1)とを、第4表に示す所定の重量比でブレンドした以外は、実施例3と同様にして、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物のペレットを得た。以下、これらのエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物から、それぞれ実施例3と同様にして、フィルムを成形した。

これらのエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物の溶融物性およびフィルム物性を第4表に示す。

【比較例3】

実施例3において、エチレン・1-オクテンランダム共重合体(B-1)を用いなかった以外は、実施例3と同様にして、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物のペレットを得た。以下、このエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物から、実施例3と同様にして、フィルムを成形した。

このエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物の熔融物性およびフィルム物性を第5表に示す。

【比較例4】

実施例3において、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A-1)の代わりに密度が 0.922 g/cm^3 であり、MFRが 1.0 g/10分 であるエチレン・1-ブテン共重合体(A-2)を用い、エチレン・1-オクテンランダム共重合体(B-1)を用いなかった以外は、実施例3と同様にして、エチレン・1-ブテン共重合体組成物のペレットを得た。以下、このエチレン・1-ブテン共重合体組成物から、実施例3と同様にして、フィルムを成形した。

このエチレン・1-ブテン共重合体組成物の熔融物性およびフィルム物性を第5表に示す。

【比較例5】

実施例3において、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A-1)の代わりに密度が 0.922 g/cm^3 であり、MFRが 2.4 g/10分 であるエチレン・1-オクテン共重合体(A-3)を用い、エチレン・1-オクテンランダム共重合体(B-1)を用いなかった以外は、実施例3と同様にして、エチレン・1-オクテン共重合体組成物のペレットを得た。以下、このエチレン・1-オクテン共重合体組成物から、実施例3と同様にして、フィルムを成形した。

このエチレン・1-オクテン共重合体組成物の熔融物性およびフィルム物性を第5表に示す。

【比較例6、7】

実施例3において、参考例7、8で調製した第3表に示すエチレ

ン・1 オクテンランダム共重合体 (B-7)、エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B-8) を第4表に示す所定の重量比で用いた以外は、実施例3と同様にして、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物を得た。以下、これらのエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物から、それぞれ実施例3と同様にして、フィルムを成形した。

これらのエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体組成物の熔融物性およびフィルム物性を第5表に示す。

第4表

	エポキシ重合体	エポキシ重合体共重合体	混合比 A/B	溶融物性			フィルム物性		
				MFR (g/10min)	MT [g]	FI [sec ⁻¹]	ヘイズ [%]	引張強さ [kg·cm/cm]	引張開始温度 [°C]
実施例3	A-1	B-1	80/20	1.6	2.1	205	6.1	750	100
実施例4	A-1	B-2	80/20	1.6	2.0	200	5.8	580	115
実施例5	A-1	B-3	80/20	1.5	2.1	210	5.9	680	105
実施例6	A-1	B-4	80/20	1.6	1.9	210	6.1	690	100
実施例7	A-1	B-5	80/20	1.6	2.0	200	5.8	500	115
実施例8	A-1	B-6	80/20	1.5	1.9	210	6.0	610	100
実施例9	A-1	B-1	60/40	1.0	4.1	200	5.1	900	90
実施例10	A-1	B-1	90/10	1.8	1.5	200	7.2	500	110

第5表

	エポキシ- アミン系重合 体	エポキシ- アミン系 重合体	混合比 A/B	熔融物性			フィルム物性		
				MFR (g/10min)	MT (g)	DT (sec ⁻¹)	ヘイズ (%)	フィルム外強度 (kg·cm/cm)	ヒートシール開始温度 (°C)
比較例3	A-1	----	100/0	2.1	1.2	210	9.1	350	120
比較例4	A-2	----	100/0	1.0	2.6	210	12	150	120
比較例5	A-3	----	100/0	2.4	1.3	230	12	300	120
比較例6	A-1	B-7	80/20	1.6	1.6	160	8.5	720	105
比較例7	A-1	B-8	80/20	1.5	1.6	155	8.3	650	105

請求の範囲

1.

ポリエチレン樹脂(A)100重量部と

エチレンと炭素原子数3~20の α オレフィンとからなる長鎖分岐型のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)0.5~5000重量部と、
からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A)が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16kg荷重)が0.01~150g/10分であり、

(b) 密度が0.901~0.970g/cm³であり、

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)が、

(a) 密度が0.900g/cm³以下であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3~

3.0dl/gであり、

(c) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、

(d) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、

(e) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、

(f) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記の式から算出して求めたB値が、1.0~1.4であり、

(g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖

エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})]$ が 0.2 ~ 0.95 である、
ことを特徴とする樹脂組成物；

$$B = P_{OE} / (2 P_O \cdot P_E)$$

[式中、 P_E および P_O は、それぞれエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α -オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE} は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である。]。

2.

ポリエチレン樹脂(A-X)100重量部と

エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなる長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B-Y)50~5000重量部と、

からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A-X)が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16kg荷重) が3~150g / 10分であり、

(b) 密度が0.901~0.970g / cm³ であり、

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B-Y)が、

(a) 密度が0.900g / cm³ 以下であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3~

3.0dl / gであり、

(c) ガラス転移温度(T_g) が-50℃以下であり、

- (d) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、
 - (e) GPCより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が3.0以下であり、
 - (f) ^{13}C -NMRスペクトルおよび上記の式から算出して求めたB値が、1.0~1.4であり、
 - (g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[\eta^*] (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})$ が0.2~0.95である、
- ことを特徴とする軟質樹脂組成物。

3.

ポリエチレン樹脂(A- α)と、該ポリエチレン樹脂(A- α)100重量部に対して5~67重量部の長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)とからなる組成物であり、

上記ポリエチレン樹脂(A- α)は、エチレンと炭素原子数4~20の α -オレフィンとからなる直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-0)であり、

- (a) 密度が0.901~0.940 g/cm³であり、
- (b) メルトフローレートが0.01~20 g/10分であり、

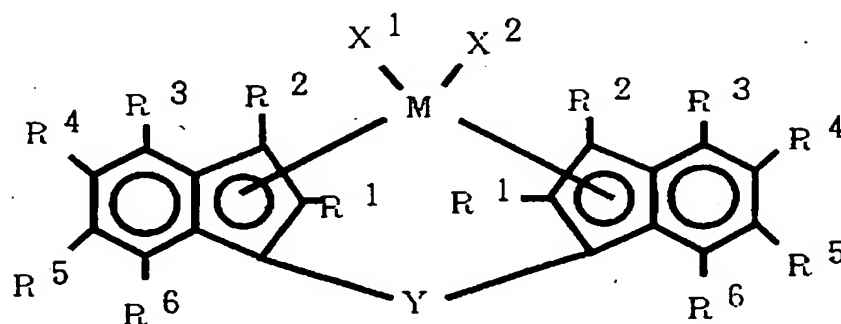
長鎖分岐型のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- α)は、

- (a) 密度が0.860~0.900 g/cm³であり、
- (b) メルトフローレートが0.01~20 g/10分であり、
- (c) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3~3.0 dl/gであり、

- (d) ガラス転移温度 (T_g) が -50°C 以下であり、
- (e) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、
- (f) GPCより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が3.0以下であり、
- (g) ^{13}C -NMRスペクトルおよび上記の式から算出して求めたB値が、1.0～1.4であり、
- (h) 上記(c)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[\eta]/[\eta]_{\text{blank}}$ が0.2～0.95であることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体樹脂組成物。

4.

前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、下記式 [I] で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとをランダム共重合させたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の樹脂組成物；



... [I]

[式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属であり、

R^1 は、炭素原子数1～6の炭化水素基であり、

R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ同一または相異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～6の炭化水素基であり、

R^3 は、炭素原子数6～16のアリール基であり、このアリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ である。(ただし、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基)である。]

5.

請求項3または4に記載された樹脂組成物からなることを特徴とするフィルム。

6.

上記フィルムは、インフレーション法で成形されたものであることを特徴とする請求項5に記載のフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L23/04, 23/08, 23/16, C08J5/18 // C08F4/642,
C08F210/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L23/00-23/36, C08J5/18, C08F4/42-4/82, C08F210/00-
210/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used).

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 8-3384, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), January 9, 1996 (09. 01. 96), Claim (Family: none)	1 - 6
A	JP, 5-331324, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), December 14, 1993 (14. 12. 93), Claim (Family: none)	1 - 6
A	JP, 61-241340, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 27, 1986 (27. 10. 86), Claim (Family: none)	1 - 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 29, 1996 (29. 11. 96)

Date of mailing of the international search report

December 10, 1996 (10. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08L23/04, 23/08, 23/16, C08J5/18//
C08F4/642, C08F210/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08L23/00-23/36, C08J5/18, C08F4/42-4/82,
C08F210/00-210/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	JP, 8-3384, A (住友化学工業株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6
A	JP, 5-331324, A (出光興産株式会社) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6
A	JP, 61-241340, A (三井石油化学工業株式会社) 27. 10月. 1986 (27. 10. 86), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 29. 11. 96

国際調査報告の発送日 10.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457